

ATENT COOPERATION TRE

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing:

30 July 1998 (30.07.98)

in its capacity as elected Office

International application No.:

PCT/EP97/06592

Applicant's or agent's file reference:

97009 P 1 WO

International filing date:

26 November 1997 (26.11.97)

Priority date:

29 January 1997 (29.01.97)

Applicant:

KLÖWER, Jutta et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

30 June 1998 (30.06.98)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

\_\_\_\_\_

2. The election  was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

## PATENT COOPERATION TREA.

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU													
<p>To:</p> <p>CICHY, Wolfgang Krupp VDM GmbH Wilhelmstrasse 76se 103 D-58256 Ennepetal ALLEMAGNE</p>													
Date of mailing (day/month/year) 28 May 1999 (28.05.99)													
Applicant's or agent's file reference 97009 P 1 WO	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>												
International application No. PCT/EP97/06592	International filing date (day/month/year) 26 November 1997 (26.11.97)												
<p>1. The following indications appeared on record concerning:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> the applicant   <input type="checkbox"/> the inventor   <input type="checkbox"/> the agent   <input type="checkbox"/> the common representative</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">Name and Address FRIED. KRUPP AG HOESCH-KRUPP Patentabteilung Altendorfer Strasse 103 D-45143 Essen Germany</td> <td style="width: 25%;">State of Nationality DE</td> <td style="width: 25%;">State of Residence DE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Telephone No. 0201 188 2270</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Facsimile No. 0201 188 2660</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Teleprinter No.</td> </tr> </table>		Name and Address FRIED. KRUPP AG HOESCH-KRUPP Patentabteilung Altendorfer Strasse 103 D-45143 Essen Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE	Telephone No. 0201 188 2270			Facsimile No. 0201 188 2660			Teleprinter No.		
Name and Address FRIED. KRUPP AG HOESCH-KRUPP Patentabteilung Altendorfer Strasse 103 D-45143 Essen Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE											
Telephone No. 0201 188 2270													
Facsimile No. 0201 188 2660													
Teleprinter No.													
<p>2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> the person   <input checked="" type="checkbox"/> the name   <input checked="" type="checkbox"/> the address   <input type="checkbox"/> the nationality   <input type="checkbox"/> the residence</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">Name and Address CICHY, Wolfgang Krupp VDM GmbH Wilhelmstrasse 76 D-58256 Ennepetal Germany</td> <td style="width: 25%;">State of Nationality DE</td> <td style="width: 25%;">State of Residence DE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Telephone No. 0201 188 2270</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Facsimile No. 0201 188 2660</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Teleprinter No.</td> </tr> </table>		Name and Address CICHY, Wolfgang Krupp VDM GmbH Wilhelmstrasse 76 D-58256 Ennepetal Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE	Telephone No. 0201 188 2270			Facsimile No. 0201 188 2660			Teleprinter No.		
Name and Address CICHY, Wolfgang Krupp VDM GmbH Wilhelmstrasse 76 D-58256 Ennepetal Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE											
Telephone No. 0201 188 2270													
Facsimile No. 0201 188 2660													
Teleprinter No.													
<p>3. Further observations, if necessary: <b>Please note that the above-mentioned change only concerns the applicant's correspondence address.</b></p>													
<p>4. A copy of this notification has been sent to:</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office <input type="checkbox"/> the International Searching Authority <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority</td> <td style="width: 50%;"><input type="checkbox"/> the designated Offices concerned <input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned <input type="checkbox"/> other:</td> </tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office <input type="checkbox"/> the International Searching Authority <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned <input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned <input type="checkbox"/> other:										
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office <input type="checkbox"/> the International Searching Authority <input type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned <input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned <input type="checkbox"/> other:												
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Ingrid Aulich Telephone No.: (41-22) 338.83.38												

VERTRÄGE ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts <b>97009 P 1 WO</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 97/ 06592</b>	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) <b>26/11/1997</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>29/01/1997</b>
Annehmer <b>KRUPP VDM GMBH et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1.  Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
2.  Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
3.  In der internationalen Anmeldung ist ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt,
  - das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.
  - das vom Annehmer getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde,
    - dem jedoch keine Erklärung beigefügt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.
  - das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung
  - wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.
  - wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt.
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung
  - wird der vom Annehmer eingereichte Wortlaut genehmigt.
  - wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Annehmer kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:
 

Abb. Nr. \_\_\_\_\_

  - wie vom Annehmer vorgeschlagen
  - weil der Annehmer selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
  - weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT 97/06592

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C22C19/05

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 280 (C-374), 24. September 1986 & JP 61 099649 A (KUBOTA LTD), 17. Mai 1986, siehe Zusammenfassung ---	1-7
A	WO 95 31579 A (SANDVIK AB) 23. November 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Tabelle 1 ---	1-7
A	WO 89 01985 A (LEWIS & CO INC CHARLES) 9. März 1989 ---	
A	US 3 785 877 A (BAILEY R) 15. Januar 1974 -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

1. April 1998

08.05.98

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ashley, G

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information for patent family members

International Application No

PCT/ 97/06592

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9531579	A 23-11-1995	EP 0760018 A		05-03-1997
		FI 964597 A		15-11-1996
		JP 10500177 T		06-01-1998
		SE 9401695 A		19-11-1995
-----	-----	-----	-----	-----
WO 8901985	A 09-03-1989	US 4853183 A		01-08-1989
		AT 123075 T		15-06-1995
		AU 2423688 A		31-03-1989
		CA 1293140 A		17-12-1991
		DE 3853879 D		29-06-1995
		DK 169189 A		27-04-1989
		EP 0329777 A		30-08-1989
		FI 890755 A		01-03-1989
		JP 1502518 T		31-08-1989
		JP 5027701 B		22-04-1993
-----	-----	-----	-----	-----
US 3785877	A 15-01-1974	CA 992851 A		13-07-1976
		DE 2348247 A		04-04-1974
		FR 2200369 A		19-04-1974
		GB 1404538 A		03-09-1975
		JP 1070669 C		30-10-1981
		JP 49070820 A		09-07-1974
		JP 56008907 B		26-02-1981
-----	-----	-----	-----	-----



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/32887	
C22C 19/05	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	30. Juli 1998 (30.07.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP97/06592		
(22) Internationales Anmeldedatum:	26. November 1997 (26.11.97)		
(30) Prioritätsdaten:	197 03 035.1	29. Januar 1997 (29.01.97)	DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):	KRUPP VDM GMBH [DE/DE]; Plettenberger Strasse 2, D-58791 Werdohl (DE).		
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):	KLÖWER, Jutta [DE/DE]; Westerweg 3b, D-58675 Hemer (DE). HEUBNER, Ulrich [DE/DE]; Borgheller Strasse 28, D-58791 Werdohl (DE).		

(54) Title: AUSTENITIC NICKEL-CHROMIUM-MOLYBDENUM-SILICON ALLOY WITH HIGH CORROSION RESISTANCE TO HOT CHLORIDE-CONTAINING GASES AND CHLORIDE

(54) Bezeichnung: AUSTENITISCHE NICKEL-CHROM-MOLYBDÄN-SILIZIUM-LEGIERUNG MIT HOHER KORROSIONS-BESTÄNDIGKEIT GEGEN HEISSE CHLORHALTIGE GASE UND CHLORIDE

(57) Abstract

The invention relates to an austenitic nickel-chromium-molybdenum-silicon alloy with a markedly improved resistance to the type of hot chlorine-containing gases and chlorides found, for example, in chemical plants, thermal waste-disposal facilities, the exhaust systems of cars and in diesel engines, consisting of: Cr 18-22 %; Mo 6-10 %; Si 0.6-1.7 %; C 0.002-0.05 %; Fe 1-5 %; Mn 0.05-0.5 %; Al 0.1-0.5 %; Ti 0.1-0.5 %; Mg 0.005-0.05 %; Ca 0.001-0.01 %; V max. 0.5; P max. 0.02 %; S max. 0.01 %; B 0.001-0.01; Cu max. 0.5; Co max. 1 %; Hf, Y, Zr and/or rare earth elements 0.02-0.5 %; and the remainder nickel and impurities caused by the melting process.

(57) Zusammenfassung

Vorgeschlagen wird eine austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Silizium-Legierung mit einer deutlich verbesserten Beständigkeit gegen heiße chlorhaltige Gase und Chloride, wie sie beispielsweise in Anlagen der chemischen Industrie, der thermischen Müllentsorgung, in Abgassystemen von Automobilen und in Dieselmotoren auftreten, bestehend aus: Cr 18-22 %, Mo 6-10 %, Si 0,6-1,7 %, C 0,002-0,5 %, Fe 1-5 %, Mn 0,05-0,5 %, Al 0,1-0,5 %, Ti 0,1-0,5 %, Mg 0,005-0,05 %, Ca 0,001-0,01 %, V max 0,5 %, P max 0,02 %, S max 0,01 %, B 0,001-0,01 %, Cu max. 0,5 %, Co max. 1 %, Hf, Y, Zr und/oder Seltene Erden 0,02-0,5 %, Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

**Austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Silizium-Legierung mit hoher Korrosionsbeständigkeit gegen heiße chlorhaltige Gase und Chloride**

Gegenstand der Erfindung ist eine austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung mit Zusätzen von Silizium.

In Anlagen und Aggregaten, bei denen heiße chlorhaltige Gase und chloridhaltige Ablagerungen auftreten (Anlagen der chemischen Industrie, Anlagen zur thermischen Müllentsorgung, insbesondere bei der Verwertung von Sondermüll, Anlagen zur Verwertung von Biomasse, Großdieselmotoren, Auspuffsysteme von Automobilen) werden bei Temperaturen von bis zu 400 °C ferritische Kesselbaustähle eingesetzt. Bei höheren Temperaturen werden vielfach Nickel-Chrom-Molybdän-Legierungen mit 21,5 % Chrom, 9 % Molybdän, 3,7 % Niob, 2,5 % Eisen, Rest Nickel und unvermeidbare Verunreinigungen (Deutsche Werkstoffnummer 2.4856) verwendet (Stahlschlüssel 1995).

Die Legierung mit der Werkstoffnummer 2.4856 ist jedoch schwierig zu verarbeiten. Darüber hinaus erleidet diese Legierung bei Temperaturen oberhalb von 500 °C einen erheblichen Duktilitätsverlust, der bei druckführenden und/oder mechanisch stark beanspruchten Bauteilen zur Rißbildung führen kann. In einem gewissen Umfang kann der Ausscheidungsbeginn der duktilitätsmindrenden Ausscheidungen verzögert werden durch ein Absenken des Eisengehaltes.

Maßnahmen, die zu einer deutlichen Anhebung der Duktilität führen, werden in der internationalen Patentanmeldung WO 95/31579

angeführt, in welcher eine neue Legierung auf der Basis der Legierung gemäß Werkstoffnummer 2.4856 beschrieben wird, die sich durch eine erhöhte Kalt- und Warmverformbarkeit und eine höhere Duktilität auszeichnet.

Auch die neue, in dieser Druckschrift beschriebene Legierung weist noch Nachteile auf. So wird durch die angeführten duktilitätssteigernden Maßnahmen die Korrosionsbeständigkeit gegen hochchlorhaltige Gase und chloridhaltige Beläge gegenüber der Legierung mit der Werkstoffnummer 2.4856 reduziert. Bereits bei dieser Legierung treten bei den aus Gründen der Wirkungsgradsteigerung ständig ansteigenden Prozeß- und Abgastemperaturen hohe Korrosionsraten auf. Legierungen vom Typ 2.4856 sind darüber hinaus anfällig gegen Heißkorrosion durch sulphathaltige Ablagerungen, so daß ein erheblicher Bedarf nach einer andersartigen Legierung mit verbesserter Beständigkeit gegen Hochtemperaturkorrosion besteht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Legierung mit einer gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserten Beständigkeit gegen Chlorgaskorrosion und chloridhaltige Beläge bei gleichzeitiger erhöhter Beständigkeit gegen Sulphatkorrosion und bei hoher Duktilität im gesamten Temperaturbereich bis 1 000 °C zu entwickeln.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine siliziumhaltige Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung, die (in Masse-%) aus folgenden Bestandteilen besteht:

Cr	18	- 22	%
Mo	6	- 10	%
Si	0,6	- 1,7	%
C	0,002	- 0,05	%
Fe	1	- 5	%
Mn	0,05	- 0,5	%
Al	0,1	- 0,5	%
Ti	0,1	- 0,5	%
Mg	0,005	- 0,05	%
Ca	0,001	- 0,01	%
V	max.	0,5	%
P	max.	0,02	%
S	max.	0,01	%
B	0,001	- 0,01	%
Cu	max.	0,5	%
Co	max.	1	%
Hf und/oder Y und/oder Zr und/oder Seltene Erden			
0,02	- 0,5	%	
Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.			

Die erfindungsgemäße Legierung zeichnet sich mit einer gegenüber dem Stand der Technik deutlich erhöhten Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit gegen chlorhaltige Gase, chloridhaltige Aschen, Ablagerungen und Salzverbindungen bei gleichzeitiger Korrosionsbeständigkeit gegen Sulphatkorrosion und Naßkorrosion sowie hoher Duktilität aus.

Vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgegenstandes sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Eine bevorzugte Legierung zeichnet sich durch folgende Legierungsbestandteile (in Masse-%) aus:

Cr	18	- 20	%
Mo	8	- 9,0	%
Si	0,7	- 1,1	%
C	0,02	- 0,015	%
Fe	2,5	- 3,5	%
Mn	0,05	- 0,1	%
Al	0,1	- 0,3	%
Ti	0,1	- 0,4	%
Mg	0,005	- 0,015	%
Ca	0,001	- 0,005	%
V	max.	0,01	%
P	max.	0,002	%
S	max.	0,001	%
B	0,001	- 0,001	%
Cu	max.	0,5	%
Hf und/oder Y und/oder Zr und/oder Seltene Erden			
	0,03	- 0,06	%

Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

Die Legierung eignet sich in vorteilhafter Weise einerseits zur Herstellung von Rohren, insbesondere Kompositrohren, Blechen, Bandmaterial, Folien, Drähten sowie aus diesen Halbzeugen hergestellte Gegenstände und andererseits als Auftragsschweißung oder Plattierung aufgebrachter Korrosionsschutz.

Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Legierung gehen aus den folgenden Ausführungsbeispielen hervor. Tabelle 1 zeigt beispielhaft Analysen von Chargen aus der erfindungsgemäßen Legierung (A-F) sowie die von außerhalb der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegenden Vergleichslegierungen (G, H). Zum Vergleich wurde die Legierung 2.4856 herangezogen. Alle Legierungsvarianten wurden aus gegossenen Blöcken durch Warmwalzen mit anschließendem Kaltwalzen bei Raumtemperatur hergestellt.

Die Beständigkeit der erfundungsgemäßen Legierung gegen Chloridkorrosion geht aus den **Abbildungen 1 und 2** hervor. Für die Versuche wurden geschliffene und gereinigte Testcoupons verschiedener Versuchslegierungen in eine wäßrige Lösung aus 1 mol/l NaCl, 0,1 mol/l CaCl<sub>2</sub> und 0,25 mol/l NaHCO<sub>3</sub>, getaucht, bei 60 °C getrocknet und anschließend bei 750 °C an Luft über 240 Stunden ausgelagert. Dieser Test simuliert die Beanspruchungen, wie sie beispielsweise in Abgassystemen von Automobilmotoren (an Faltenbälgen zur Entkopplung von Katalysator und Motor) auftreten. Abbildung 1 zeigt den Metallabtrag, Abbildung 2 zeigt den metallographisch ermittelten Korrosionsangriff bei Versuchsende. Bei den Untersuchungen hat es sich überraschend gezeigt, daß die Beständigkeit gegen Chloridkorrosion z.B. gegenüber der Legierung 2.4856 erheblich verbessert werden konnte durch die Zugabe von Silizium in Mengen zwischen 0,6 und 1,7 %.

Der vorteilhafte Einfluß des Siliziums geht auch aus **Abbildung 3** hervor, welche den metallographisch ermittelten Korrosionsangriff von Proben zeigt, welche in einem komplexen Medium (chlorhaltiges synthetisches Müllverbrennungsgas (2,5 g/m<sup>3</sup> HCl, 1,3 g/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>/ 9 % O<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>) bei gleichzeitiger Beaufschlagung mit chloridhaltiger Kesselasche) über 1000 Stunden bei 600 °C ausgelagert wurden. Gegenüber der siliziumarmen Charge (Beispiel G) zeigt die erfundungsgemäße siliziumhaltige Legierung einen deutlich verringerten Korrosionsangriff.

**Abbildung 4** zeigt Korrosionsangriff nach 1008stündiger zyklischer Auslagerung von Proben, welche vor der Auslagerung bei 750 °C in einer chlor- und schwefeldioxidhaltigen Atmosphäre mit einem Belag aus Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/KCl beschichtet wurden. Dieser Versuch dient der Prüfung der Beständigkeit gegen Sulphatkorrosion. Wie

der Abbildung zu entnehmen ist, zeigt auch bei dieser Korrosionsbeanspruchung die erfindungsgemäße Legierung deutlich geringere Korrosionsraten auf, als die zur Zeit unter solchen Korrosionsbedingungen verwendete Legierung 2.4856.

Die hervorragenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Legierung sind auf die Siliziumzusätze und auf die Abstimmung der Legierungselemente Molybdän, Chrom und Eisen zurückzuführen. Der Siliziumgehalt der erfindungsgemäßen Legierung soll zwischen 0,6 % und 1,7 % liegen, da bei geringeren Siliziumgehalten die korrosionshemmende Wirkung des Siliziums nicht mehr auftritt und bei höheren Siliziumgehalten verstärkt mit dem Auftreten versprödend wirkender Silizide und deutlichem Duktilitätsverlust, insbesondere bei mittleren Temperaturen (500-800 °C), zu rechnen ist. Bei Siliziumgehalten zwischen 0,5 und 1,7 % sinkt die Kerbschlagzähigkeit, gemessen an ISO-V-Kerbschlagproben, selbst nach 1000stündiger Auslagerung bei 600 °C nicht unter 100 J/cm, wie **Abbildung 5** zeigt.

Der Molybdängehalt der erfindungsgemäßen Legierung wird auf 10 % begrenzt, da, wie aus **Abbildung 4** hervorgeht, bei höheren Molybdängehalten die Anfälligkeit gegen Sulphatkorrosion zunimmt. Ein Mindestmolybdängehalt ist erforderlich um Naßkorrosion im Falle von Taupunktunterschreitungen zu vermeiden.

Der Chromgehalt der erfindungsgemäßen Legierung soll zwischen 18 % und 22 % betragen, um eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit zu gewährleisten. Höhere Chromgehalte erschweren deutlich die Verarbeitbarkeit von Nickel-Chrom-Molybdän-Legierungen.

Die Legierung sollte darüber hinaus Hafnium und/oder Seltene Erden und/oder Zirkonium und/oder Yttrium enthalten, wenn für spezifische Anwendungen zum Beispiel in Automobilabgassystemen bei hohen Temperaturen und/oder bei schnellen Temperaturwechseln eine verbesserte Haftung schützender Oxidschichten gefordert wird. Die Summe an diesen reaktiven Elementen sollte jedoch 0,5 % nicht überschreiten.

Der Eisengehalt der erfindungsgemäßen Legierung wird auf maximal auf 5 % beschränkt, da bei höheren Eisengehalten in chloridhaltigen Medien die Gefahr der Bildung leicht flüchtiger Eisenchloride besteht. Ein Mindesteisengehalt von 1 % ist jedoch erforderlich, um die Verarbeitbarkeit der Legierung zu gewährleisten.

Der Kohlenstoffgehalt der erfindungsgemäßen Legierung wird auf maximal 0,05 % beschränkt, da bei höheren Kohlenstoffgehalten die Gefahr der interkristallinen Korrosion besteht.

Die Gehalte an Titan und Aluminium werden jeweils auf maximal 0,5 %; der eigentlich unerwünschte Niobgehalt auf max. 0,5 % beschränkt, da diese Elemente bei mittleren Temperaturen zu einem Duktilitätsverlust wegen der Bildung intermetallischer Phasen führen können. Die Gesamtsumme der Zusätze an Niob, Aluminium und Titan soll 1 % nicht überschreiten. Ein Mindestgehalt an den sauerstoffaffinen Elementen Aluminium, Titan, Magnesium und Calcium ist jedoch erforderlich, um eine gute Oxidationsbeständigkeit zu gewährleisten. Der Mangangehalt soll aus Verarbeitungsgründen mindestens 0,05 % betragen, jedoch nicht über 0,5 % hinausgehen, da sich höhere Mangangehalte ungünstig auf die Oxidationsbeständigkeit auswirken. Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit werden auch 0,001-0,01 % Bor zulegiert.

Die Gehalte an Phosphor und Schwefel sollten so gering wie möglich gehalten werden, da diese grenzflächenaktiven Elemente sowohl die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit, als auch die Duktilität der Legierung verringern.

Die erfindungsgemäße Legierung kann für Bänder, Folien, Bleche, Rohre (nahtlos oder geschweißt), Drähte, als Auftragsschweißung, als Auftragsplattierung oder als Kompositrohr verwendet werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Legierung kann sowohl durch Blockguß als auch durch Strangguß nach Erschmelzung im Vakuuminduktionsofen oder nach offener Erschmelzung erfolgen. Ein Umschmelzen der Legierung kann erfolgen, ist aber nicht zwingend erforderlich. Die Warmformgebung erfolgt durch Schmieden, Warmwalzen oder Strangpressen, die Kaltformgebung durch Kaltwalzen, Drahtziehen oder Pilgern. Die Herstellung von Verbundwerkstoffen, beispielsweise das Plattieren auf Kohlenstoffstähle kann durch eines der üblichen Auftragsschweißverfahren, durch Kalt- oder Warmwalzen von Blechen und Bändern, durch Sprengplattieren oder durch eines der üblichen Verfahren zur Herstellung von Bimetallrohren erfolgen.

Wegen ihrer ausgezeichneten Chlorierungsbeständigkeit kommt die Legierung insbesondere als Band und Blech, Rohr oder Plattiermaterial für den Einsatz in heißen chlorhaltigen Gasen oder in Anwesenheit chloridhaltiger Beläge in Frage, wie diese in Anlagen der chemischen Industrie, in Anlagen zur thermischen Behandlung von chlorhaltigen Chemieabfällen und kontaminierten Böden sowie in Automobilabgassystemen (Faltenbälge zur Entkopplung von Abgaskatalysator und Motor) auftreten. Die ausgezeichnete Beständigkeit der Legierung gegen komplexe korrosive Salzablagerungen

(Kesselasche) macht die Legierung auch geeignet für die Verwendung als Plattier- und Konstruktionswerkstoff in Anlagen zur thermischen Abfallentsorgung, in Großdieselmotoren, in Anlagen zur Energiegewinnung aus Biomasse und in Anlagen der Zellstoff-industrie.

**Patentansprüche**

1. Austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung mit Zusätzen von Silizium gekennzeichnet durch die Legierungsbestandteile (in Masse-%)

Cr	18	- 22	%
Mo	6	- 10	%
Si	0,6	- 1,7	%
C	0,002	- 0,05	%
Fe	1	- 5	%
Mn	0,05	- 0,5	%
Al	0,1	- 0,5	%
Ti	0,1	- 0,5	%
Mg	0,005	- 0,05	%
Ca	0,001	- 0,01	%
V	max.	0,5	%
P	max.	0,02	%
S	max.	0,01	%
B	0,001	- 0,01	%
Cu	max.	0,5	%
Co	max.	1	%

Hf und/oder Y und/oder Zr und/oder Seltene Erden  
0,02 - 0,5 %

Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen,

2. Legierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Legierungsbestandteile (in Masse-%)

Cr	18	- 20	%
Mo	8	- 9,0	%
Si	0,7	- 1,1	%
C	0,02	- 0,015	%
Fe	2,5	- 3,5	%
Mn	0,05	- 0,1	%
Al	0,1	- 0,3	%
Ti	0,1	- 0,4	%
Mg	0,005	- 0,015	%
Ca	0,001	- 0,005	%
V	max.	0,01	%
P	max.	0,002	%
S	max.	0,001	%
B	0,001	- 0,001	%
Cu	max.	0,5	%
Hf und/oder Y und/oder Zr und/oder Seltene Erden			
	0,03	- 0,06	%
Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.			

3. Legierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Molybdängehalt zwischen 6,5 und 9,5 %.

4. Legierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Siliziumgehalt zwischen 0,6 und 1,3 %.

5. Verwendung der Legierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Rohren, Blechen, Bandmaterial, Folien, Drähten sowie aus diesen Halbzeugen hergestellte Gegenstände.

6. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Kompositrohren.

7. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als durch Auftragsschweißung oder Plattierung aufgebrachter Korrosionsschutz.

ERSATZBLATT

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 97/06592

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C22C19/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 280 (C-374), 24 September 1986 & JP 61 099649 A (KUBOTA LTD), 17 May 1986, see abstract ---	1-7
A	WO 95 31579 A (SANDVIK AB) 23 November 1995 cited in the application see claim 1; table 1 ---	1-7
A	WO 89 01985 A (LEWIS & CO INC CHARLES) 9 March 1989 ---	
A	US 3 785 877 A (BAILEY R) 15 January 1974 -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 April 1998

Date of mailing of the international search report

08.05.98

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ashley, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seßen Patentfamilie gehören

Intern

Aktenzeichen

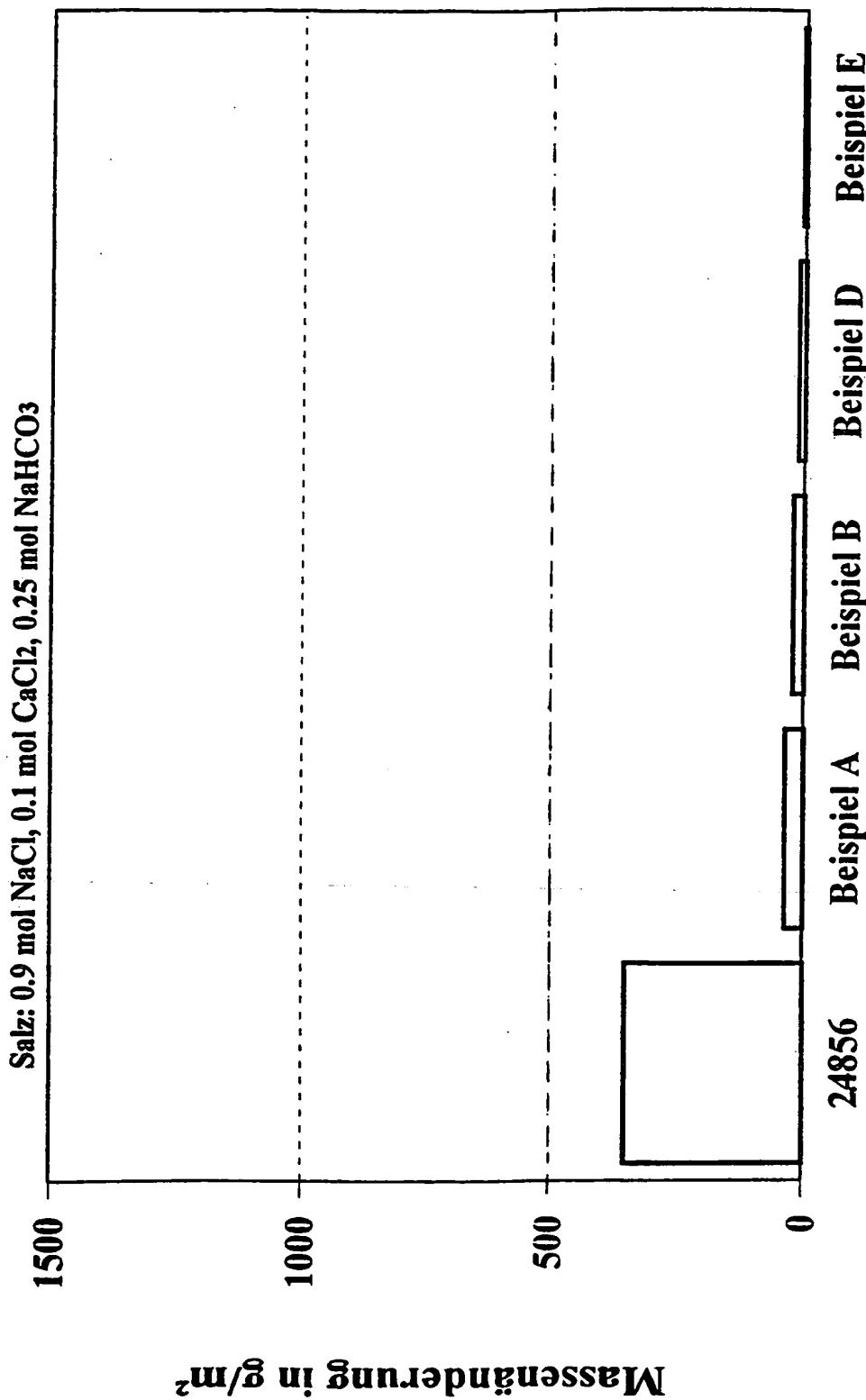
PCT/EP 97/06592

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9531579 A	23-11-1995	EP	0760018 A	05-03-1997
		FI	964597 A	15-11-1996
		JP	10500177 T	06-01-1998
		SE	9401695 A	19-11-1995
-----	-----	-----	-----	-----
WO 8901985 A	09-03-1989	US	4853183 A	01-08-1989
		AT	123075 T	15-06-1995
		AU	2423688 A	31-03-1989
		CA	1293140 A	17-12-1991
		DE	3853879 D	29-06-1995
		DK	169189 A	27-04-1989
		EP	0329777 A	30-08-1989
		FI	890755 A	01-03-1989
		JP	1502518 T	31-08-1989
		JP	5027701 B	22-04-1993
-----	-----	-----	-----	-----
US 3785877 A	15-01-1974	CA	992851 A	13-07-1976
		DE	2348247 A	04-04-1974
		FR	2200369 A	19-04-1974
		GB	1404538 A	03-09-1975
		JP	1070669 C	30-10-1981
		JP	49070820 A	09-07-1974
		JP	56008907 B	26-02-1981
-----	-----	-----	-----	-----

Tabelle 1: Legierungsbeispiele

Bsp.	Chem. Zusammensetzung in %															
	Ni	Cr	Mo	Fe	Si	Nb	Ti	Mg	Al	Hf	S	P	Mn	C	O	N
A	Rest	20.6	8.8	3.1	1.7	-	0.27	0.003	0.19	0.035	0.002	0.002	0.03	0.025	0.003	0.006
B	Rest	20.6	8.8	3.03	1.3	-	0.28	0.004	0.18	0.045	0.002	0.002	0.03	0.023	0.0035	0.0040
C	Rest	20.7	8.8	3.1	1.3	-	0.26	0.005	0.17	0.051	0.003	0.002	0.03	0.026	0.003	0.0065
D	Rest	20.6	8.8	3.04	0.95	-	0.27	0.006	0.19	0.050	0.002	0.002	0.03	0.017	0.0035	0.0055
E	Rest	20.8	8.7	3.2	0.6	-	0.28	0.008	0.20	0.054	0.002	0.003	0.04	0.019	0.006	0.010
F	Rest	21.9	9.4	4.1	1.56	0.01	0.28	0.009	0.16	-	0.002	0.002	0.03	0.060	0.001	0.005
G	Rest	22.2	9.2	0.8	0.08	0.01	0.32	0.005	0.14	-	0.002	0.002	0.03	0.012	0.001	0.012
H	Rest	22.50	15.5	0.34	0.04	0.01	0.008	0.31	-	0.003	0.002	0.15	0.007	-	-	
2.4856	Rest	22.25	9.18	2.53	0.07	3.44	0.22	0.006	0.12	-	0.003	0.004	0.08	0.015	-	0.017

Abb.1: Massenverlust (Metallabtrag) nach 240 stündiger Auslagerung von salzbeaufschlagten Proben an Luft bei 750°C



**Abb.2: Metallographisch ermittelter Korrosionsangriff nach 240 stündiger Auslagerung von salzbeaufschlagten Proben an Luft bei 750°C**

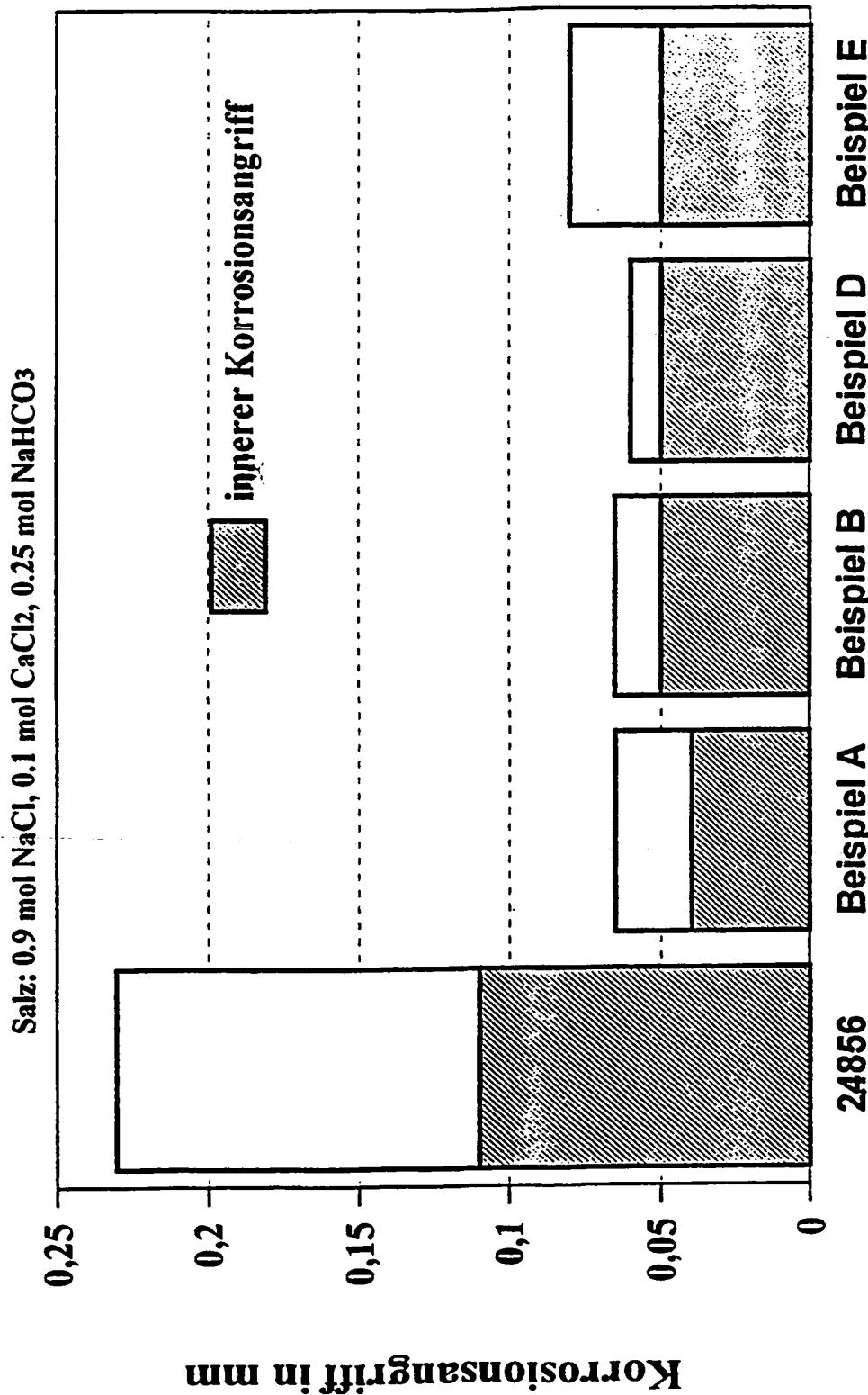
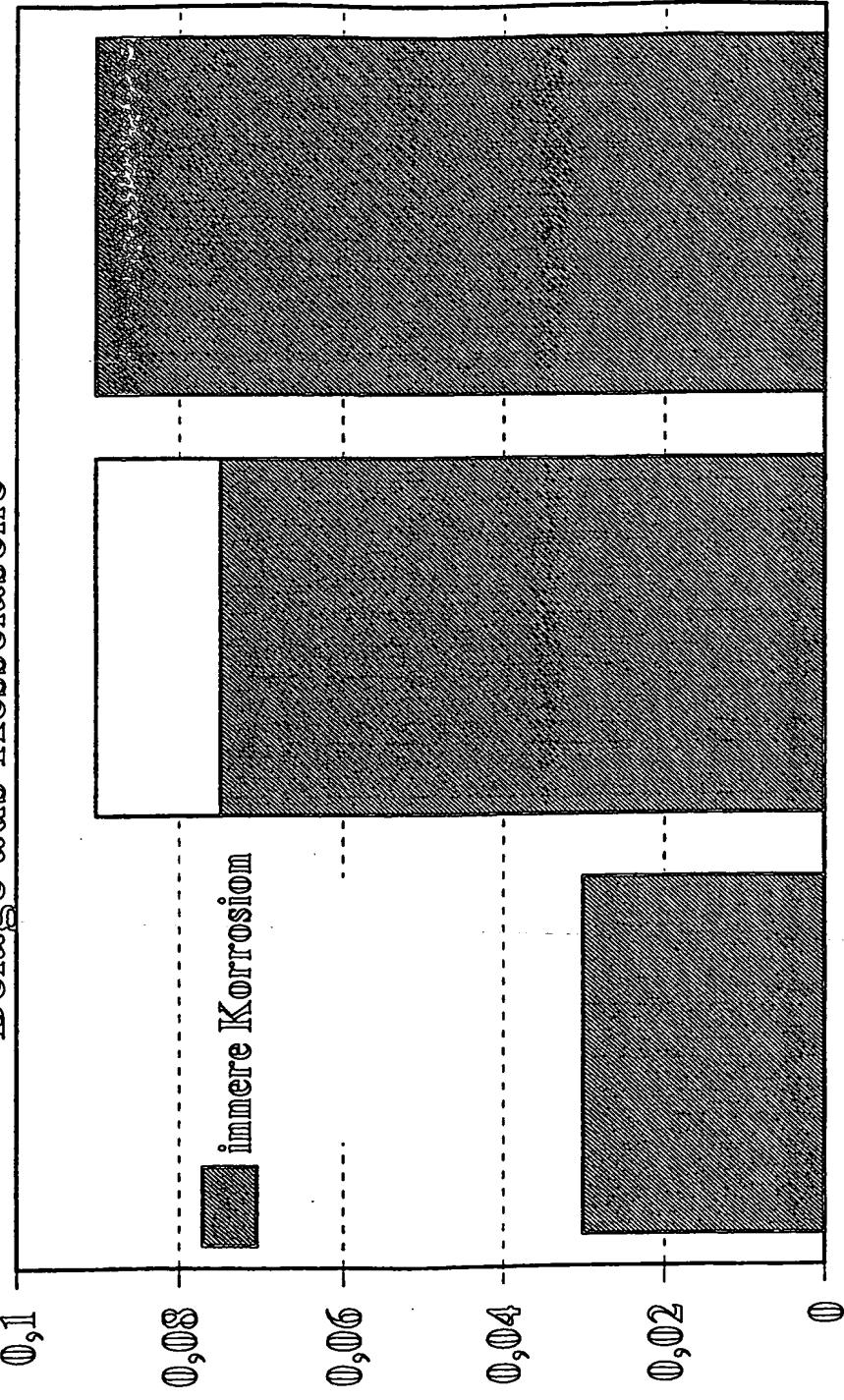


Abb.3: Innere Korrosion, Metallabtrag und Gesamtkorrosionsangriff nach 1000 Stunden Ausslagerung (600°C) im synthetischen Müllverbrennungsgas;

Belläge aus Kessel lasche



KORROSIONSANZÄHLI IN MM

Beispiel F

Beispiel G

2.4856

Abb.4: Gesamtkorrosionsangriff nach 1008 Stunden Auslagerung  
bei 750°C in synthetischem Müllverbrennungsgas;  
Proben mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ KCl beschichtet (750°C)

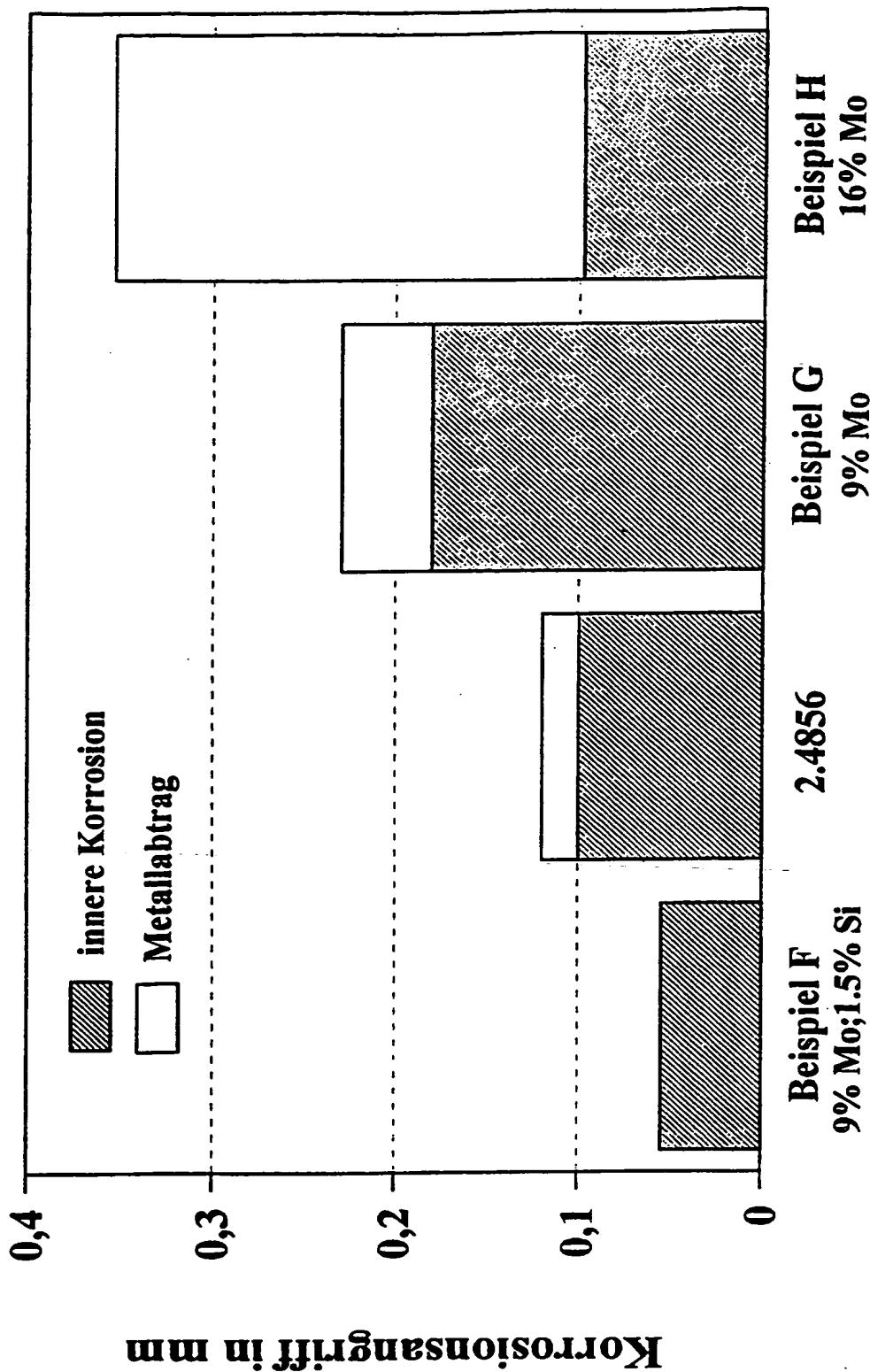


Abb.5: Kerbschlagzähigkeit von Ni-20Cr-9Mo-Si-Legierungen nach Alterung an Luft bei 600°C

